

DEJCI AVAILABLE COPY

10/50228 #2

PCT/JP02/13165

Rec'd PCT/PTO 22 JUL 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.12.02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月29日

RECD 17 FEB 2003

出願番号

Application Number:

特願2002-249963

PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-249963]

出願人

Applicant(s):

株式会社日鉄マテリアルズ

WIPO

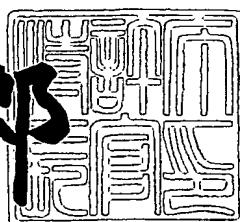
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 1月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3108051

【書類名】 特許願
【整理番号】 TU140829D1
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 22/00
【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3-17-35 株式会社日鉄マテリアルズ戸田工場内

【氏名】 朝日 聰明

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3-17-35 株式会社日鉄マテリアルズ戸田工場内

【氏名】 佐藤 賢次

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3-17-35 株式会社日鉄マテリアルズ戸田工場内

【氏名】 荒川 篤俊

【特許出願人】

【識別番号】 591007860

【氏名又は名称】 株式会社 日鉄マテリアルズ

【代理人】

【識別番号】 100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 博司

【電話番号】 03-3269-2611

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002- 35551

【出願日】 平成14年 2月13日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-208530

【出願日】 平成14年 7月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027188

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909538

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化合物半導体単結晶の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有底円筒形の第1のルツボと、該第1のルツボの内側に配置され底部に前記第1のルツボとの連通孔を設けた第2のルツボとから構成された原料融液収容部に半導体原料と封止剤を収容し、前記原料収容部を加熱して原料を溶融させ、前記封止剤に覆われた状態で該原料融液表面に種結晶を接触させて該種結晶を引き上げながら結晶成長させる液体封止チョクラルスキー法による化合物半導体単結晶の製造方法であって、

成長結晶の直径が前記第2のルツボの内径と略同一となるようにヒーター温度を制御し、結晶成長が終了するまで成長結晶の表面が前記封止剤に覆われた状態を保持しながら結晶を成長させることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項2】 前記封止剤の添加量は、結晶成長に伴い成長結晶と前記第2のルツボとの間に生じた空間を充填し成長結晶の表面全体を覆うことが可能な量に設定することを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項3】 前記第2のルツボとしてルツボ上部の内径よりルツボ底部の内径の方が小さいテーパー構造を有するルツボを用いることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項4】 前記第2のルツボは、側面が鉛直方向に対して $0\text{. }2^\circ$ から 10° の範囲で傾斜していることを特徴とする請求項3に記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項5】 前記第1のルツボに収容された原料融液に前記第2のルツボが 10 mm から 40 mm の範囲で浸漬された状態で結晶成長を行うことを特徴とする請求項1から請求項4の何れかに記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項6】 前記連通孔の直径を前記第2のルツボの内径の $1/5$ 以下とすることを特徴とする請求項1から請求項5の何れかに記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項7】 前記原料融中の温度勾配を少なくとも 20°C/cm 以下とす

ることを特徴とする請求項1から請求項6の何れかに記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化合物半導体単結晶の製造方法に関し、特に、液体封止チョクラルスキー（L E C）法により、例えばZnTe系化合物半導体単結晶を製造する方法に適用して有用な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、ZnTe系化合物半導体単結晶は、純緑色の光発光素子に利用できる結晶として期待されている。

一般に、ZnTe系化合物半導体単結晶は、石英のアンプル内の一端に原料となるZnTe多結晶を配置し、該ZnTe多結晶を加熱して融点近くの温度で昇華させるとともに石英アンプルの反対側に配置された基板上にZnTe単結晶を析出させる気相成長方法により製造されることが多い。この方法により、最大で20mm×20mm程度の矩形状のZnTe単結晶基板が得られている。最近では、光発光素子としての発光特性をさらに高めるために結晶の導電性を高める工夫がなされ、その方法としてリンや砒素などの不純物を結晶中に添加する方法が行われている。

【0003】

また、垂直ブリッジマン（V B）法や垂直温度勾配徐冷（V G F）法を利用してZnTe系化合物半導体単結晶の成長を行うこともできる。V B法やV G F法は結晶成長時に不純物を添加することが可能であるため、不純物の添加により結晶の導電性を制御することが容易であるという利点がある。また、原料融液の液面を封止剤で覆うことにより融液上部から不純物が混入されて単結晶化が阻害されるのを防止するとともに、融液中の温度ゆらぎを小さく抑える工夫がなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、気相成長法によるZnTe系化合物半導体結晶の成長においては成長途中に所望の不純物を添加することは難しく、ZnTe系化合物半導体単結晶の抵抗率を制御するのは困難であるという不具合があった。また、気相成長法ではZnTe結晶の成長速度が著しく遅いために十分な大きさの単結晶を得ることが困難であり、生産性が低いという欠点があった。

【0005】

さらに、気相成長法によりZnTe化合物半導体単結晶を成長させ20mm×20mm程度の比較的大きな基板が取得出来たとしても、生産性が低いために基板自体が非常に高価なものとなり、ZnTe化合物半導体単結晶を用いた素子開発の障壁になるという問題もあった。

【0006】

このような理由から、気相成長法によるZnTe化合物半導体単結晶の製造は、工業生産方法としては実用的でなかった。

【0007】

一方、VB法やVGF法によるZnTe系化合物半導体単結晶の製造は、大型の結晶が成長できる反面、封止剤で覆われた状態で冷却して結晶を成長するので、封止剤と成長結晶との熱膨張差により結晶が割れてしまうという事態がしばしば生じた。

【0008】

また、VB法やVGF法と同様に、LEC法も不純物を添加することが可能であるため不純物の添加により結晶の導電性を制御することが容易であるという利点を有するが、この方法を用いて大型のZnTe化合物半導体単結晶が成長された例はほとんど無かった。

【0009】

本発明は、大型のZnTe系化合物半導体単結晶、またはその他の化合物半導体単結晶を優れた結晶品質で成長できる化合物半導体単結晶の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために、有底円筒形の第1のルツボと、該第1のルツボの内側に配置され底部に前記第1のルツボとの連通孔を設けた第2のルツボとから構成された原料融液収容部に半導体原料と封止剤を収容し、前記原料収容部を加熱して原料を溶融させ、前記封止剤に覆われた状態で該原料融液表面に種結晶を接触させて該種結晶を引き上げながら結晶成長させる液体封止チョク・ラルスキー法による化合物半導体単結晶の製造方法であって、成長結晶の直径が前記第2のルツボの内径と略同一となるようにヒーター温度を制御し、結晶成長が終了するまで成長結晶の表面が前記封止剤に覆われた状態を保持しながら結晶を成長させるようにしたものである。

【0011】

これにより、結晶表面から構成成分が蒸発するのを防止できるので、封止剤中の温度勾配を非常に小さくすることができ、品質に優れた結晶を成長させることができる。また、封止剤中の温度勾配を小さくすることで原料融液中の温度揺らぎを抑制できるので、ZnTeのような従来単結晶が得られにくくとされていた材料でも種結晶からの育成が可能となる。

なお、ヒーター温度を制御することで成長結晶の直径を第2のルツボ内径と略同一とすることができる。したがって、容易に所望の直径の単結晶を得ることができるように、成長結晶の直径制御のための比較的複雑な温度制御プログラム等は基本的には必要なくなる。

【0012】

また、前記封止剤の添加量は、結晶成長に伴い成長結晶と前記第2のルツボとの間に生じた空間を充填し成長結晶の表面全体を覆うことが可能な量に設定するようにした。つまり、封止剤が成長結晶と第2のルツボとの間に生じた空間を充填してもなお成長結晶上面に残留するように添加量を調整するようにした。これにより、成長結晶は確実に封止剤に覆われた状態で保持されるので、成長結晶の構成元素が蒸発することはない。

【0013】

また、前記第2のルツボとしてルツボ上部の内径よりルツボ底部の内径の方が

小さいテーパー構造を有するルツボを用いるようにした。これにより、引き上げられた成長結晶の直径は第2のルツボの対応する位置での内径よりも小さくなり、成長結晶は成長界面以外でルツボ壁面と接触することができなくなるので良質の結晶を得ることができる。

【0014】

また、前記第2のルツボは、側面が鉛直方向に対して $0\text{. }2^\circ$ から 10° の範囲で傾斜してテーパーを形成するのが望ましい。これにより、成長結晶と第2のルツボの間に生じる空間の容積は比較的小さくなるので、封止剤の量を極端に多くすることなく成長結晶の全表面を封止剤で覆うことができる。

【0015】

また、前記第1のルツボに収容された原料融液に前記第2のルツボを 10 mm から 40 mm の範囲で浸漬せしようにし、前記連通孔の直径を前記第2のルツボの内径の $1/5$ 以下とした。これにより、第2のルツボ内の原料融液中の温度ゆらぎを効率よく抑えることができるので、良質な単結晶を成長させることができ。また、第1のルツボとの連結路が限定されるので、第2のルツボ内の原料融液中に異物等が混入しても、第2のルツボを引き上げることでにより第2のルツボから第1のルツボに異物を排除し、成長される結晶に異物が混入するのを防止できる。

【0016】

また、ドーパントなどの不純物を添加した場合に、第1のルツボ内の原料融液中の不純物濃度と第2のルツボ内の原料融液中の不純物濃度には差が生じるが、第2のルツボの連結孔の大きさを第2のルツボの内径の $1/5$ 以下で変更することにより、融液中の不純物濃度の差を制御し、第2のルツボ内の原料融液中の不純物濃度を一定に保つことが可能となる。

【0017】

また、前記原料融液中の温度勾配を少なくとも $20^\circ\text{C}/\text{cm}$ 以下とすることにより、多結晶や双晶が生じるのを防止することができる。なお、成長結晶は常に封止剤に覆われているので、温度勾配を小さくしても分解の虞はない。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態を図面に基づいて説明する。

図1は本実施形態に係る結晶成長装置の概略構成図であり、図2は原料収容部の拡大図である。

【0019】

本実施形態の結晶成長装置100は、高圧容器1と、その内部に高圧容器と同心円上に配置された断熱材2および加熱ヒータ3と、高圧容器1の中央部に垂直に配置された回転軸4と、回転軸4の上端に配置されたサセプタ13と、サセプタに嵌合された有底円筒状をしたpBN製の外ルツボ(第1のルツボ)5と、外ルツボ5の内側に配置されたpBN製の内ルツボ(第2のルツボ)6と、内ルツボ6の上方に垂直に設けられ下端に種結晶9を固定する種結晶保持具8を備えた回転引き上げ軸7と、で構成される。

【0020】

内ルツボ6は、底面に外ルツボ5と連通する連通孔6aを有しており、この連通孔を介して原料融液12が外ルツボ5から内ルツボ6に移動できるようにしている。なお、内ルツボ6は適当な保持具(図示しない)により外ルツボ5あるいはその他の治具に固定される。

【0021】

また、内ルツボ6は、上部の内径より底部の内径の方が小さいテーパー構造を有しているので、引き上げられた成長結晶の直径は第2のルツボの対応する位置での内径よりも小さくなり、成長結晶は成長界面以外でルツボ壁面と接触することがなくなる。また、結晶成長中に成長結晶と第2のルツボの間に生じる空間の容積は比較的小さくして該空間への封止剤の回り込み量を少なくするため、内ルツボの側面は鉛直方向に対して $0.2^\circ \sim 10^\circ$ の範囲で傾斜してテーパーを形成するのが望ましい。

【0022】

また、回転引き上げ軸7は高圧容器外に配置された駆動部(図示しない)に連結され回転引き上げ機構を構成する。回転軸4は高圧容器外に配置された駆動部(図示しない)に連結されルツボ回転機構を構成するとともに、サセプタ昇降機

構を構成する。なお、回転引き上げ軸7およびルツボ回転軸4の回転並びに昇降移動の運動は、それぞれ独立に設定・制御される。

【0023】

上述した結晶成長装置を用いて、液体封止チョクラルスキー法により、種結晶から成長した単結晶棒を回転させつつ引き上げて、その下端に高純度の単結晶を成長させることができる。

【0024】

次に、結晶成長装置100を用いて、化合物半導体の一例としてZnTe化合物半導体単結晶を製造する方法について具体的に説明する。

本実施形態では、外ルツボ5として内径100mm ϕ ×高さ100mm×肉厚1mmのpBN製ルツボを使用し、内ルツボ6として内径54mm ϕ （底部d2）～56mm ϕ （上部d3）×高さ100mm×肉厚1mmのテーパー構造をしたpBN製ルツボを使用した。このとき、内ルツボ6の側面の傾斜角θは鉛直方向に対して約0.57°となる。

【0025】

また、内ルツボ6の底面には中心部に直径（d1）10mmの連通孔6aを形成した。なお、連通孔6aの大きさは10mmに制限されず、内ルツボ6の内径の1/5以下であればよい。

【0026】

まず、原料として純度6NのZnと6NのTeを、外ルツボ5および内ルツボ内にZnとTeが等モル比となるように合計1.5kg入れ、その上を400gの封止剤（B₂O₃）11で覆い、封止剤層の厚さが35mmとなるようにした。なお、内ルツボ6は、加熱ヒータ2により原料を融解した後、原料融液の液面から20mmの深さで浸漬した状態となるように保持具で固定した。なお、結晶成長に伴い原料融液は徐々に減少するが、回転軸4の昇降駆動によりサセプタ13（外ルツボ5）を上昇させることにより内ルツボ6の浸漬状態を制御した。例えば、内ルツボ6が原料融液の液面から10mm～40mmの範囲で浸漬された状態で保持するようにした。

【0027】

次に、前記ルツボ5、6をサセプタ13上に配置し、高圧容器1内を不活性ガス（例えばAr）で満たして所定の圧力となるように調整した。そして、封止剤で原料表面を抑えながら加熱ヒータ2を用いて所定の温度で加熱し、ZnとTeを融解して直接合成させた。

【0028】

その後、原料を融解した状態で一定時間保持した後、種結晶9を原料融液の表面に接触させた。ここで、種結晶として結晶方位が(100)の種結晶を使用した。また、種結晶9が分解するのを防止するためにモリブデン製のカバー（図示しない）で種結晶を覆うようにした。

【0029】

そして、引き上げ回転軸7を1～2rpmの回転速度で回転させ、2.5mm/hの速度で引き上げながら結晶の肩部を形成した。続いて、肩部が形成された後、ルツボ回転軸を1～5rpmで回転させ、2.5mm/hの速度で引き上げながら胴体部を形成した。このとき、図2に示すように成長結晶10の胴体部の直径は内ルツボ6の内径と略同一となるので、引き上げ速度およびルツボや引き上げ軸の回転速度により細かい直径制御をすることなく、容易に所望の直径の結晶を得ることができた。

【0030】

また、内ルツボ6がテーパー構造を有するようにしているので、結晶成長に伴い結晶10を引き上げる際に成長結晶10が成長界面以外でルツボ壁面と接触することはなかった。つまり、図2に示すように成長結晶10と内ルツボ6の間に隙間が生じ、その隙間に封止剤が回り込んで成長結晶表面を覆っている。これにより、成長結晶が内ルツボ6の壁面に接触して結晶品質が低下するのを防止できた。

【0031】

また、成長結晶11と内ルツボ6との間の隙間は小さいため結晶上部の封止剤11が隙間へ回り込む量は少なく結晶表面は常に封止剤11で覆われた状態で保持された。これにより、成長結晶10の構成元素が蒸発するのを防止して封止剤中の温度勾配を非常に小さくすることができたので、品質に優れた成長結晶を得

ることができた。

【0032】

本実施例では、内ルツボの側面の鉛直方向に対する傾斜角 θ は 0.57° としているが、側面の鉛直方向に対する傾斜角が $0.2^\circ \sim 10^\circ$ の範囲であればよい。

【0033】

また、内ルツボ6内の原料融液中の温度ゆらぎは約 0.5°C で、内ルツボ6と外ルツボ5との間の原料融液中の温度ゆらぎは $1 \sim 2^\circ\text{C}$ であったことから、二重ルツボ構造とすることにより内ルツボ6内の温度ゆらぎが抑えられたことを確認できた。

【0034】

さらに、結晶成長時の原料融液中の温度勾配は 10°C/cm 以下であったが、成長結晶10の表面は常に封止剤11で覆われていたので結晶の分解は生じなかった。

【0035】

以上のようにして、液体封止チョクラルスキー法による結晶成長を行い、結晶成長後に封止剤11から成長結晶10を切り離して割れのないZnTe化合物半導体結晶を得た。得られたZnTe化合物半導体結晶は、多結晶や双晶の発生していない極めて良好な単結晶であった。また、成長した結晶の大きさは直径 $54\text{ mm}\phi \times$ 長さ 60 mm であり、従来困難とされていたZnTe系化合物半導体単結晶の大型化を実現することができた。

【0036】

以上本発明者によってなされた発明を実施例に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではない。

例えば、上記実施の形態では内ルツボ6の底面に直径 $10\text{ mm}\phi$ の連通孔を一つ形成したが、連通孔の数は一つに制限されず複数の連通孔を設けるようにしても温度ゆらぎの抑制等の効果が得られると考えられる。

【0037】

また、原料融液中にドーパントとしての不純物を添加することにより、容易に

結晶の導電性を制御することが可能となる。このとき、外ルツボ5内の原料融液中の不純物濃度と内ルツボ6内の原料融液中の不純物濃度には差が生じるが、第2のルツボの連結孔の大きさを第2のルツボの内径の1/5以下で変更することにより、原料融液中の不純物濃度の差を制御し、内ルツボ6内の原料融液中の不純物濃度を一定に保つことが可能となる。

【0038】

また、ZnTe化合物半導体単結晶に限らず、ZnTeを含む三元以上のZnTe系化合物半導体単結晶やその他の化合物半導体単結晶の製造においても本発明を適用することにより大型で高品質の化合物半導体単結晶を得ることができる。

【0039】

【発明の効果】

本発明によれば、有底円筒形の第1のルツボと、該第1のルツボの内側に配置され底部に前記第1のルツボとの連通孔を設けた第2のルツボとから構成された原料融液収容部に半導体原料と封止剤を収容し、前記原料収容部を加熱して原料を溶融させ、前記封止剤に覆われた状態で該原料融液表面に種結晶を接触させて該種結晶を引き上げながら結晶成長させる液体封止チョクラルスキー法による化合物半導体単結晶の製造方法において、成長結晶の直径が前記第2のルツボの内径と略同一となるようにヒーター温度を制御し、結晶成長が終了するまで成長結晶の表面が前記封止剤に覆われた状態を保持しながら結晶を成長させるようにしたので、複雑な直径制御をすることなく容易に所望の直径の結晶を得ることができるとともに、結晶成長中に結晶表面から構成成分が蒸発するのを防止でき、品質に優れた結晶を成長させることができるという効果を奏する。

【0040】

また、二重ルツボ構造とすることにより、ルツボに収容された原料融液中の温度ゆらぎを抑制することができるので、双晶や多結晶の発生を防止でき、極めて良質な結晶を得ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施形態に使用される結晶成長装置の概略構成図である。

【図2】

図1の結晶成長装置の原料収容部の拡大図である。

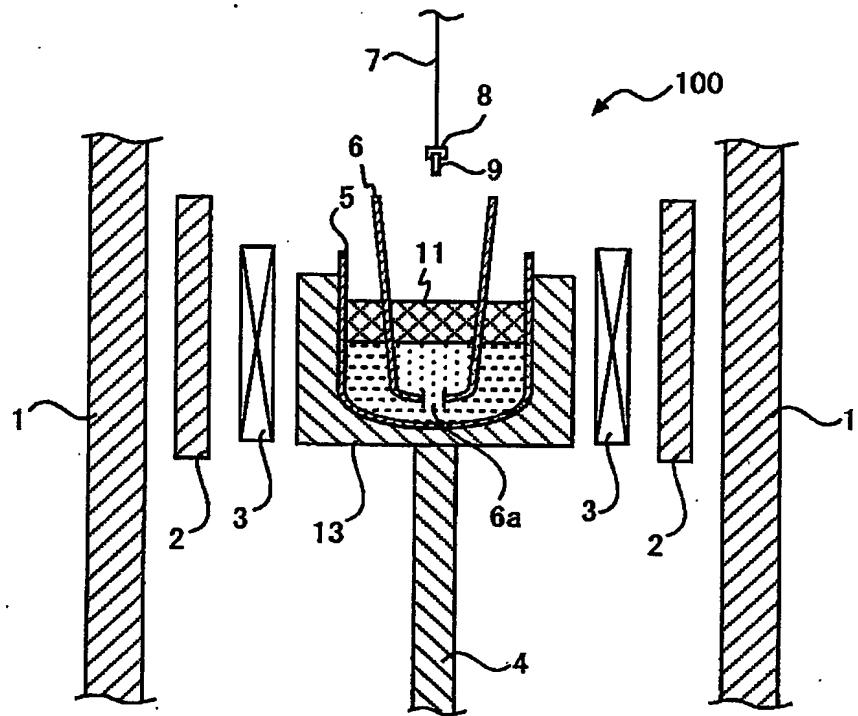
【符号の説明】

- 1 高圧容器
- 2 断熱材
- 3 加熱ヒータ
- 4 ルツボ回転軸
- 5 外ルツボ（第1のルツボ）
- 6 内ルツボ（第2のルツボ）
- 6 a 連通孔
- 7 回転引き上げ軸
- 8 種結晶保持具
- 9 種結晶
- 10 成長結晶
- 11 封止剤
- 12 原料融液
- 13 サセプタ
- 100 結晶成長装置

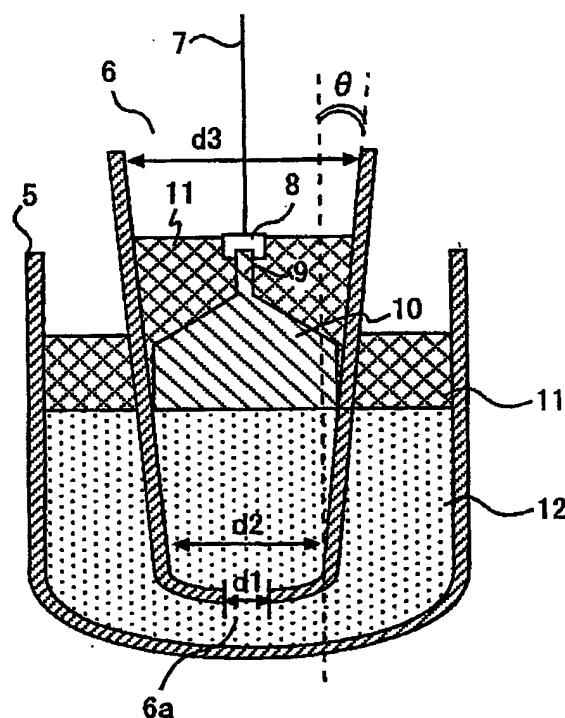
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大型の $ZnTe$ 系化合物半導体単結晶、またはその他の化合物半導体単結晶を優れた結晶品質で成長できる化合物半導体単結晶の製造方法を提供する

【解決手段】 有底円筒形の第1のルツボと、該第1のルツボの内側に配置され底部に前記第1のルツボとの連通孔を設けた第2のルツボとから構成された原料融液収容部に半導体原料と封止剤を収容し、前記原料収容部を加熱して原料を溶融させ、前記封止剤に覆われた状態で該原料融液表面に種結晶を接触させて該種結晶を引き上げながら結晶成長させる液体封止チョクラルスキー法による化合物半導体単結晶の製造方法において、成長結晶の直径が前記第2のルツボの内径と略同一となるようにヒーター温度を制御し、結晶成長が終了するまで成長結晶の表面が前記封止剤に覆われた状態を保持しながら結晶を成長させるようにした。

【選択図】 図2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-249963
受付番号	50201283232
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 9月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 8月29日

【特許出願人】

【識別番号】 591007860
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
【氏名又は名称】 株式会社日鉄マテリアルズ

【代理人】

【識別番号】 100090033
【住所又は居所】 東京都新宿区岩戸町18番地 日交神楽坂ビル5
階 光陽国際特許事務所
【氏名又は名称】 荒船 博司

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [591007860]

1. 変更年月日 1999年 8月 2日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名 株式会社日鉄マテリアルズ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.